(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) **N° de publication :** **2 862 976**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **03 50932**

(51) Int Cl[7] : **C 08 J 9/28,** C 08 F 212/08, 212/36, 2/22

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 28.11.03.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 03.06.05 Bulletin 05/22.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire :** *Se reporter à la fin du présent fascicule*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE Etablissement de caractère scientifique technique et industriel* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** COLLIER REMY, VEDRENNE PATRICK et LEBRUN EDMOND.

(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire(s) :** BREVATOME.

(54) MOUSSES POLYMERES DE TRES BASSE DENSITE ET LEUR PROCEDE DE FABRICATION.

(57) L'invention se rapporte à de nouvelles mousses obtenues par polymérisation en émulsion à phase interne hautement concentrée, qui sont formées d'un polymère réticulé exclusivement hydrocarboné, à base de monomères styréniques, et qui présentent une densité au moins égale à 6 mg/cm^3 et au plus égale à 20 mg/cm^3 ainsi que des cellules d'un diamètre moyen au plus égal à 20 microns.

Elle se rapporte également au procédé de fabrication de ces mousses.

FR 2 862 976 - A1

2862976

MOUSSES POLYMERES DE TRES BASSE DENSITE ET LEUR PROCEDE DE FABRICATION

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention se rapporte à des mousses polymères de très basse densité ainsi qu'à leur procédé de fabrication.

Les mousses selon l'invention sont des mousses "polyHIPE", c'est-à-dire des mousses obtenues par polymérisation d'une émulsion à phase interne hautement concentrée, qui se caractérisent, non seulement par une densité (ou masse volumique) particulièrement basse, mais également par un diamètre moyen de cellules très faible et par un très haut degré de pureté.

Elles sont donc particulièrement utiles pour la réalisation d'expériences dans le domaine de la physique des plasmas, et notamment comme cibles pour l'étude des phénomènes de fusion par confinement inertiel, mais également en tant que matériaux destinés à absorber une énergie (isolation thermique, phonique, mécanique, ...) ou des liquides, matériaux de filtration et de séparation de substances, supports d'imprégnation et/ou de libération contrôlée de substances (support de catalyseurs, support de principes actifs médicamenteux, ...) ou encore en tant que matériaux de remplissage de structures dont on souhaite alléger le poids.

ETAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE

Les mousses "polyHIPE" (**Poly**merised **H**igh **I**nternal **P**hase **E**mulsion) sont des mousses polymères qui sont obtenues par polymérisation d'une émulsion composée, d'une part, d'une phase organique, dispersante, qui contient des monomères polymérisables et un agent tensio-actif en solution dans un solvant, et, d'autre part, d'une phase aqueuse, dispersée, qui représente au moins 74% du volume total de l'émulsion et qui renferme un initiateur de polymérisation desdits monomères.

Après élimination de l'eau présente dans le produit résultant de cette polymérisation, on obtient des mousses à cellules ouvertes qui correspondent à l'empreinte des bulles d'eau s'étant formées dans l'émulsion au cours de sa préparation, et qui sont interconnectées par des ouvertures de plus petite taille qu'elles, communément désignées sous le terme de pores.

Ces mousses présentent un rapport volume vide/volume plein élevé et, donc, une faible densité, ainsi qu'une structure cellulaire isotropique, sphérique et régulière, les rendant très différentes des mousses polymères classiquement obtenues par soufflage ou extrusion qui se caractérisent par une structure cellulaire anisotropique, orientée et irrégulière.

Compte tenu de leur caractéristiques, les mousses "polyHIPE" sont l'objet d'un intérêt croissant et leur utilisation a été proposée dans de nombreux domaines dont notamment la fabrication d'articles

absorbants jetables (US-A-5,331,015 **[1]**), d'articles isolants (US-A-5,770,634 **[2]**) et de membranes et de dispositifs de filtration (WO-A-97/37745 **[3]**).

Afin d'élargir encore leur potentiel d'applications, les Inventeurs se sont fixé pour but de fournir des mousses "polyHIPE" ayant une densité la plus basse possible, et pour cette densité, un diamètre moyen de cellules le plus faible possible, tout en présentant une tenue mécanique suffisante autorisant leur mise en forme par un usinage mécanique (tournage par exemple) ou par laser.

Ils se sont, de plus, fixé pour but de fournir des mousses "polyHIPE" qui aient, outre les propriétés précitées, un très haut degré de pureté et qui soient réalisables par un procédé simple à mettre en œuvre et économiquement compatible avec une fabrication à une échelle industrielle.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

Ces buts, et d'autres encore, sont atteints par la présente invention qui propose une mousse "polyHIPE" formée d'un polymère réticulé exclusivement hydrocarboné, à base de monomères styréniques, et qui présente une densité au moins égale à 6 mg/cm^3 et au plus égale à 20 mg/cm^3 ainsi que des cellules d'un diamètre moyen au plus égal à 20 microns.

Selon une première disposition avantageuse de l'invention, le polymère est un copolymère de styrène et de divinylbenzène.

Ce copolymère peut notamment être obtenu à partir de monomères de styrène et de divinylbenzène commercialement disponibles, auquel cas le divinyl-

benzène est constitué d'un mélange des trois formes isomériques ortho, méta et para avec une prédominance de la forme méta.

Avantageusement, dans ce copolymère, le rapport massique du styrène au divinylbenzène est compris entre 4 et 1 et, mieux encore, égal à 1.

Conformément à l'invention, la mousse présente, préférentiellement, un diamètre moyen de cellules compris entre 2 et 10 microns.

Selon une autre disposition avantageuse de l'invention, la mousse présente un taux massique d'impuretés inférieur à 3%, c'est-à-dire que les éléments présents dans cette mousse autres que le carbone et l'hydrogène constitutifs du polymère, représentent moins de 3% en masse de la masse de ladite mousse.

Une mousse conforme à l'invention peut notamment être obtenue en utilisant, dans un procédé de polymérisation en émulsion à phase interne hautement concentrée :

- un agent porogène, en l'espèce de l'éthylbenzène, qui, en même temps, est un solvant des monomères styréniques sans être un solvant du polymère résultant,
- du monooléate de sorbitan, qui présente une balance hydrophile/lipophile de 4,3, en tant qu'agent tensio-actif, et
- du persulfate de sodium en tant qu'initiateur de polymérisation desdits monomères,

l'utilisation conjointe de ces trois agents s'étant, en effet, révélée permettre la réalisation d'une émulsion

très concentrée, c'est-à-dire d'une émulsion dans laquelle la phase aqueuse dispersée représente au moins 96% du volume total de cette émulsion.

Aussi, l'invention a-t-elle également pour objet un procédé de fabrication d'une mousse polyHIPE telle que précédemment définie, qui comprend les étapes suivantes :

a) réaliser une émulsion entre une phase organique comprenant des monomères styréniques exclusivement hydrocarbonés et du monooléate de sorbitan dans de l'éthylbenzène, et une phase aqueuse comprenant un électrolyte et du persulfate de sodium, le volume de la phase aqueuse représentant au moins 96% du volume total des deux phases ;

b) polymériser lesdits monomères jusqu'à obtention d'une mousse solide ; et

c) laver la mousse obtenue à l'étape b) et la soumettre à un séchage au CO_2 supercritique.

Selon une disposition avantageuse de ce procédé, les monomères styréniques présents dans la phase organique sont des monomères de styrène et de divinylbenzène, dans un rapport massique compris entre 4 et 1 et, mieux encore, égal à 1.

Ces monomères représentent avantageusement de 40 à 60% en masse de la masse de la phase organique, tandis que le monooléate de sorbitan représente de 20 à 30% en masse de la masse de cette phase organique.

L'électrolyte présent dans la phase aqueuse, dont le rôle est de stabiliser l'émulsion en modifiant les propriétés du monooléate de sorbitan, est, de préférence, du sulfate d'aluminium et

représente avantageusement de 0,1 à 2% en masse de la masse de cette phase aqueuse. Toutefois, cet électrolyte peut aussi être choisi parmi différents autres sels, par exemple d'aluminium, de cuivre ou de sodium.

Le persulfate de sodium représente, lui, préférentiellement de 0,1 à 2% en masse de la masse de la phase aqueuse.

Par ailleurs, on préfère utiliser, dans la phase aqueuse, de l'eau ultrapure, notamment une eau de résistivité proche ou égale à 18,2 mégaohms (MΩ), obtenue, par exemple, par nanofiltration, ultrafiltration, échange ionique ou par distillation, le niveau de pureté de l'eau utilisée ayant, en effet, une influence, sur la pureté de la mousse obtenue.

Conformément à l'invention, l'émulsion entre la phase organique et la phase aqueuse est réalisée, par exemple dans un réacteur muni d'un arbre d'agitation, en ajoutant, progressivement et sous agitation modérée, la phase aqueuse à la phase organique déjà présente dans le réacteur, puis en soumettant l'ensemble à une agitation plus vive, correspondant par exemple à une vitesse de rotation de l'arbre de 300 tours/min, jusqu'à obtention d'une émulsion stable. Une émulsion stable est généralement obtenue en maintenant l'agitation pendant 60 à 90 minutes.

La polymérisation des monomères est réalisée, de préférence, à chaud, c'est-à-dire à une température de l'ordre de 30 à 70°C, par exemple dans une étuve. Elle peut éventuellement être conduite après

avoir placé l'émulsion dans un récipient hermétiquement fermé afin d'éviter une éventuelle contamination de cette émulsion au cours de cette étape. Le temps nécessaire pour que la polymérisation des monomères conduise à une mousse solide est généralement de l'ordre de 12 à 48 heures.

Selon une autre disposition avantageuse de l'invention, le lavage de la mousse comprend un ou plusieurs lavages à l'eau, de préférence, ultrapure, suivis de plusieurs lavages avec des mélanges eau/alcool de titre croissant en alcool, eux-même suivis par d'un ou plusieurs lavages à l'alcool. L'alcool utilisé au cours de ces lavages est, de préférence, de l'éthanol.

Conformément à l'invention, la mousse, une fois lavée, est soumise à un séchage au CO_2 supercritique, cette technique de séchage permettant, en effet, d'extraire totalement le solvant de la mousse sans détruire la structure solide de cette mousse.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture du complément de description qui suit, qui est donnée bien entendu à titre illustratif et non-limitatif, et en référence aux dessins annexés.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

La figure 1 représente trois photographies prises au microscope électronique à balayage sur un échantillon d'une mousse conforme à l'invention, la partie A correspondant à un grossissement de X30,4, la partie B à un grossissement de X126 et la partie C à un grossissement de X1940.

La figure 2 représente, sous forme d'un histogramme, la fréquence (F) des cellules d'un échantillon d'une mousse conforme à l'invention en fonction de leur diamètre (D), exprimé en microns.

La figure 3 représente, sous forme d'un histogramme, la fréquence (F) des pores d'un échantillon d'une mousse conforme à l'invention en fonction de leur diamètre (D), exprimé en microns.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ D'UN MODE DE RÉALISATION PARTICULIER

On réalise un lot d'échantillons d'une mousse polymère conforme à l'invention en suivant le protocole opératoire ci-après.

Dans un premier temps, on prépare une phase organique comprenant 2,25 g de styrène, 2,25 g de divinylbenzène et 2,33 g de monooléate de sorbitan dans 4,28 g d'éthylbenzène, tous ces composés provenant de la société Aldrich.

On introduit cette phase organique dans la cuve d'un réacteur de chimie en verre à double enveloppe dans laquelle circule un fluide caloporteur, en l'espèce de l'eau maintenue à 20°C par un bain thermostaté. Le réacteur est refermé par un couvercle étanche percé de 4 rodages dont un rodage central permet le passage d'un arbre d'agitation et deux rodages latéraux servent à connecter le réacteur respectivement à l'extrémité d'une ampoule de coulée isobare et à une pompe à vide.

On prépare parallèlement une phase aqueuse comprenant 0,102 g de sulfate d'aluminium (société Aldrich) et 2,5 g de persulfate de sodium (société

Aldrich) dans 290 ml d'eau ultrapure, de résistivité égale à 18,2 MΩ.

Cette phase aqueuse est introduite dans la cuve du réacteur par l'intermédiaire de l'ampoule de coulée isobare et la vitesse de rotation de l'arbre d'agitation est portée à 300 tours/min en 30 secondes. Cette agitation est maintenue pendant 70 minutes, puis le réacteur est placé sous vide partiel (109 mbars) à l'aide de la pompe à vide. L'agitation est encore poursuivie pendant 5 minutes, puis stoppée et le vide est cassé après 4 minutes de repos.

L'émulsion ainsi formée dans le réacteur est répartie dans une série de tubes en verre au moyen d'une spatule.

Ces tubes sont introduits dans des sacs plastiques contenant 1 cm^3 d'eau ultrapure. Les sacs sont fermés par soudure et placés dans une étuve à 60°C pendant 17 heures au terme desquelles les tubes sont retirés de l'étuve et laissés à refroidir jusqu'à ce que leur température soit égale à la température ambiante.

Les échantillons de mousse contenus dans les tubes en verre en sont extraits manuellement puis placés dans un bécher rempli d'eau ultrapure. L'eau est changée 3 fois en 24 heures.

Ils sont alors transférés dans un bécher contenant 25% d'éthanol et 75% d'eau ultrapure. Le titre en éthanol est ensuite porté à 100% par paliers de 25% sur une période de 4 jours.

Après extraction du bécher, les échantillons de mousse sont séchés dans un sécheur à CO_2 supercritique.

Les échantillons de mousse ainsi réalisés se caractérisent par :

* une densité moyenne de 17,2 mg/cm^3 ± 1,7 mg/cm^3,

* une structure très homogène, comme le montre la figure 1 qui représente trois photographies prises au microscope électronique à balayage, respectivement à un grossissement de X30,4 (partie A), X126 (partie B) et X1940 (partie C), sur un échantillon de mousse,

* un diamètre moyen de cellules de 6,30 µm ± 1,81 µm,

* un diamètre moyen de pores de 1,35 µm ± 0,88 µm, et

* un taux massique d'impuretés (éléments autres que le carbone et l'hydrogène) inférieur à 3% (% massiques : C = 92,3 ± 0,5% ; H = 7,90 ± 0,3% ; O = 1,10 ± 0,3% ; ppm : S = 50 ppm ; Na = 3 ppm ; Al = 336 ppm).

La densité a été déterminée en soumettant deux échantillons pris au hasard, d'une part, à une mesure dimensionnelle au moyen d'un pied à coulisse numérique (incertitude de mesure : ± 10 µm), et, d'autre part, à une pesée (incertitude de mesure : ± 10 µg).

Les diamètres moyens des cellules et des pores ont été déterminés sur respectivement 82 cellules

et 837 pores au moyen d'un logiciel d'analyse d'images à partir d'images obtenues par microscopie électronique à balayage.

Le taux massique d'impuretés a été, lui, déterminé par analyse élémentaire.

La figure 2 illustre, sous la forme d'un histogramme, la fréquence (F) de ces cellules en fonction de leur diamètre (D), exprimé en µm, tandis que la figure 3 illustre, également sous la forme d'un histogramme, la fréquence (F) de ces pores en fonction de leur diamètre (D), également exprimé en µm.

BIBLIOGRAPHIE

[1] US-A-5,331,015

[2] US-A-5,770,634

[3] WO-A-97/37745

REVENDICATIONS

1. Mousse polymère obtenue par polymérisation en émulsion à phase interne hautement concentrée, qui est formée d'un polymère réticulé exclusivement hydrocarboné, à base de monomères styréniques, et qui présente une densité au moins égale à 6 mg/cm^3 et au plus égale à 20 mg/cm^3 ainsi que des cellules d'un diamètre moyen au plus égal à 20 microns.

2. Mousse polymère selon la revendication 1, dans laquelle le polymère est un copolymère de styrène et de divinylbenzène.

3. Mousse polymère selon la revendication 2, dans laquelle le rapport massique du styrène au divinylbenzène dans le copolymère est compris entre 4 et 1 et, de préférence, égal à 1.

4. Mousse polymère selon l'une quelconque des revendications précédentes, qui présente un diamètre moyen de cellules compris entre 2 et 10 microns.

5. Mousse polymère selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle les éléments autres que le carbone et l'hydrogène constitutifs du polymère représentent moins de 3% en masse de la masse de la mousse.

6. Procédé de fabrication d'une mousse polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, qui comprend les étapes suivantes :

a) réaliser une émulsion entre une phase organique comprenant des monomères styréniques exclusivement hydrocarbonés et du monooléate de sorbitan dans de l'éthylbenzène, et une phase aqueuse comprenant un électrolyte et du persulfate de sodium, le volume de la phase aqueuse représentant au moins 96% du volume total des deux phases ;

b) polymériser lesdits monomères jusqu'à obtention d'une mousse solide ;

c) laver la mousse obtenue à l'étape b) et la soumettre à un séchage au CO_2 supercritique.

7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel les monomères styréniques présents dans la phase organique sont des monomères de styrène et de divinylbenzène.

8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel le rapport pondéral des monomères du styrène aux monomères du divinylbenzène est compris entre 4 et 1 et, de préférence, égal à 1.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, dans lequel les monomères styréniques représentent de 40 à 60% en masse de la masse de la phase organique.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 9, dans lequel le monooléate de sorbitan représente de 20 à 30% en masse de la masse de la phase organique.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 10, dans lequel l'électrolyte est du sulfate d'aluminium.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 11, dans lequel l'électrolyte représente de 0,1 à 2% en masse de la masse de la phase aqueuse.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 12, dans lequel le persulfate de sodium représente de 0,1 à 2% en masse de la masse de la phase aqueuse.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 13, dans lequel l'eau présente dans la phase aqueuse est de l'eau ultrapure.

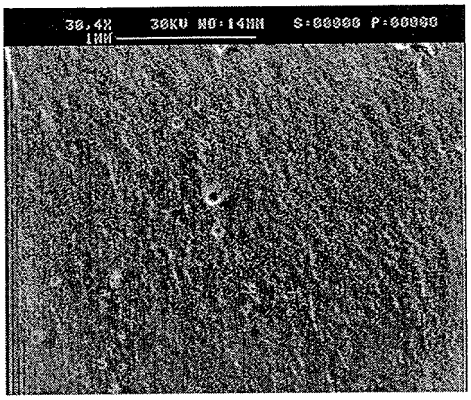
15. Procédé selon la revendication 14, dans lequel l'eau ultrapure présente dans la phase aqueuse a une résistivité d'environ 16,2 mégaohms.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 15, dans lequel la polymérisation des monomères est conduite à une température allant de 30 à 70°C.

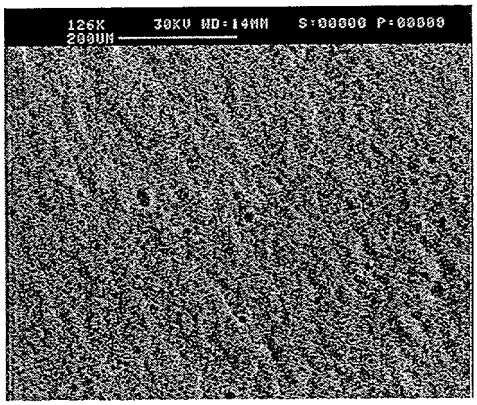
17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 16, dans lequel le lavage de la mousse comprend un ou plusieurs lavages à l'eau, suivis de plusieurs lavages avec des mélanges eau/alcool de titre croissant en alcool, eux-même suivis d'un ou plusieurs lavages à l'alcool.

FIG. 1

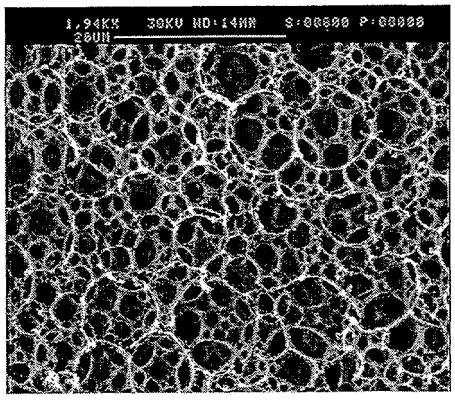
A


30.4X 30KV WD:14MM S:00000 P:00000
1MM

B


126K 30KV WD:14MM S:00000 P:00000
200UM

C


1.94KX 30KV WD:14MM S:00000 P:00000
20UM

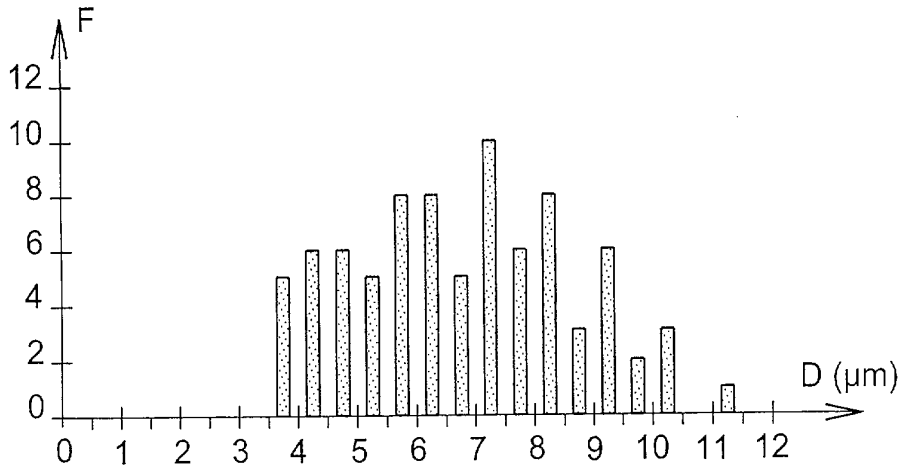

F
12
10
8
6
4
2
0
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12
D (µm)

FIG. 2

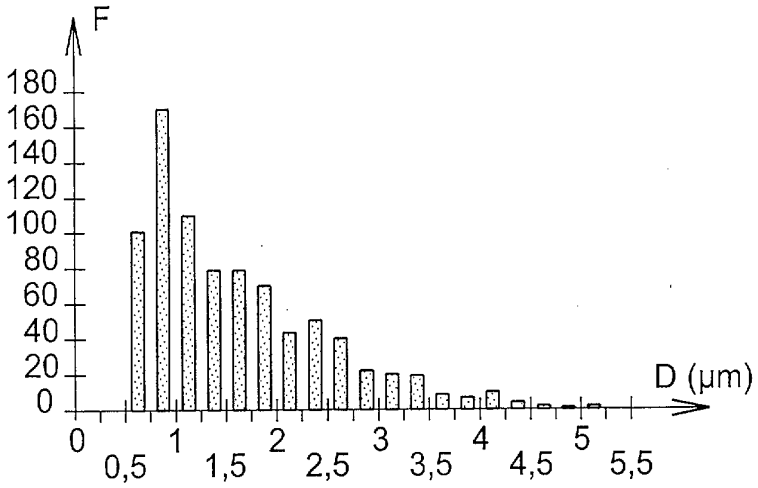

F
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
0 0,5 1 1,5 2 2,5 3 3,5 4 4,5 5 5,5
D (µm)

FIG. 3

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

2862976

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement national

FA 641457
FR 0350932

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	US 5 728 743 A (DYER JOHN COLLINS ET AL) 17 mars 1998 (1998-03-17) * exemples * * revendications * -----	1	C08J9/28 C08F212/08 C08F212/36 C08F2/22
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0162, no. 77 (C-0954), 22 juin 1992 (1992-06-22) & JP 4 071603 A (KAO CORP), 6 mars 1992 (1992-03-06) * abrégé; revendications * -----	6	
A	WO 01/27165 A (PROCTER & GAMBLE) 19 avril 2001 (2001-04-19) * revendications * -----	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			C08J C08F

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
27 août 2004	Oudot, R

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

.....

& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0350932 FA 641457

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 27-08-2004
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 5728743	A	17-03-1998	US	5633291 A	27-05-1997
			AT	197809 T	15-12-2000
			AU	722397 B2	03-08-2000
			AU	6173696 A	30-12-1996
			BR	9609017 A	06-07-1999
			CA	2223824 A1	19-12-1996
			CN	1191552 A ,B	26-08-1998
			CZ	9703965 A3	15-04-1998
			DE	69611090 D1	04-01-2001
			DE	69611090 T2	23-05-2001
			DK	830418 T3	02-01-2001
			EP	0830418 A1	25-03-1998
			ES	2152532 T3	01-02-2001
			GR	3034940 T3	28-02-2001
			HK	1009821 A1	27-07-2001
			HU	9901080 A2	28-07-1999
			JP	11507410 T	29-06-1999
			KR	253968 B1	15-04-2000
			NO	975766 A	09-02-1998
			NZ	310860 A	29-07-1999
			PT	830418 T	30-04-2001
			TR	9701563 T1	22-06-1998
			WO	9640824 A1	19-12-1996
			ZA	9604785 A	07-01-1997
JP 4071603	A	06-03-1992	AUCUN		
WO 0127165	A	19-04-2001	AU	7853500 A	23-04-2001
			CA	2386654 A1	19-04-2001
			EP	1222213 A1	17-07-2002
			JP	2003511522 T	25-03-2003
			WO	0127165 A1	19-04-2001
			US	6369121 B1	09-04-2002

EPO FORM P0465